



KOREAN PATENT ABSTRACTS(KR)

Document Code:B1

(11) Publication No.1001519060000 (44) Publication.Date. 19980624

(21) Application No.1019950021928 (22) Application Date. 19950724

(51) IPC Code:
C07D209/82

(71) Applicant:

KOREA ELECTRONICS & TELECOMMUNICATIONS RESEARCH INSTITUTE
KOREA TELECOM

(72) Inventor:

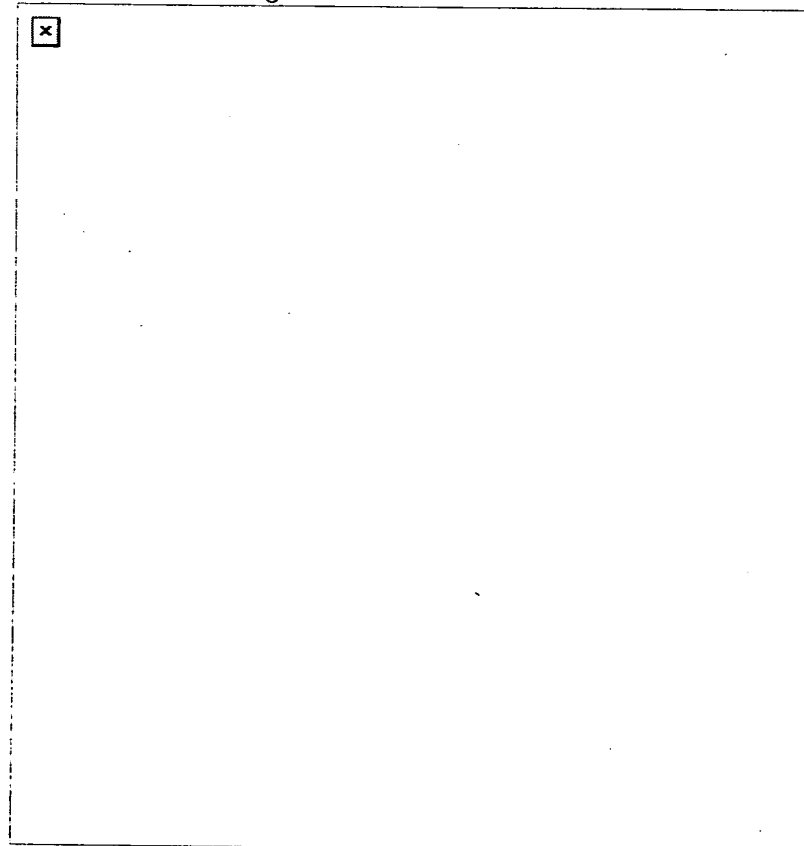
LEE, HYUNG JONG
WON, YONG HYUP

(30) Priority:

(54) Title of Invention

NEW NONLINEAR PHOTOELECTRON COMPOUND CONTAINING CARBAZOLE GROUP AND PROCESS FOR PRODUCING PHOTOELEMENT USING THEM

Representative drawing



(57) Abstract:

PURPOSE: A nonlinear photoelectron compound and a method for producing a host guest-based photoelement are provided which can produce a photoelement having a low optical transmission loss.

CONSTITUTION: The compound represented by formula 1 containing a carbazole group being thermally stable and having a photoconductivity as an electron-donating group is described. In formula, R1 is C1 to C10 alkyl, alcohol group-substituted C2 to C10 alkyl at its terminal, substituted or unsubstituted phenyl or naphthalene; R2 is nitro, C1 to C10 sulfone, alcohol group-substituted C2 to C10 alkyl sulfone at its terminal, and substituted or unsubstituted phenyl sulfone; X is C or N. The compound is excellent in electrooptical property and does not decompose thermally and sublime even at above 250 deg.C. The wave guide-type photoelement is manufactured by using the compound as an organic photoelectron and polyimide as a polymer medium.

COPYRIGHT 2000 KIPO

if display of image is failed, press (F5)

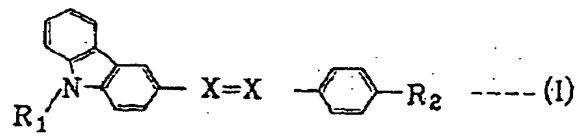
Ep 2003 0098 (USA)

KR00000151906B1P (848x1166x16M tiff)

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. C07D 209/82		(11) 등록번호 (24) 등록일자	특이51906 1998년 06월 24일
(21) 출원번호	특 1995-021928	(65) 공개번호	특 1997-006284
(22) 출원일자	1995년 07월 24일	(43) 공개일자	1997년 02월 19일
(73) 특허권자	한국전자통신연구소, 양승혁 대한민국 대전시 유성구 가정동 161번지 한국전기통신공사, 미준 대한민국 서울시 종로구 세종로 100번지		
(72) 발명자	이형준 대한민국 대전시 유성구 머은동 102-10 원용협 대한민국 대전시 유성구 전민동 청구나라아파트 109동 506호		
(74) 대리인	박하천 영주석		
(77) 심사청구	심사관: 민만호		
(54) 발명명	카바졸기를 함유한 새로운 비선형 광전자 화합물 및 이를 이용한 광소자의 제조방법		

요약
본 발명은 하기 일반식(I)로 표현되는 비선형 광전자 화합물 및 상기 화합물을 유기광전자 화합물로 사용하고 폴리이미드를 절리매 매질로 사용하여 통상의 방법으로 광도파로형 광소자를 제조하는 방법에 관한 것으로, 전기광학적 성질이 아주 우수하고 250°C 이상에서도 열적으로 분해와 승화되지 않는 비선형 광전자 화합물을 얻을 수 있었고, 광전송손실이 아주 낮은 광소자를 제조할 수 있다.



상기식에서 R₁은 C₁~C₁₀의 알킬기, 말단에 알킬기가 치환된 C₂~C₁₀의 알킬기, 치환 또는 비치환 페닐기 또는 나프탈렌기이고, R₂는 니트로기, C₁~C₁₀의 알킬 설폰기, 말단에 알킬기가 치환된 C₂~C₁₀의 알킬 설폰기, 치환 또는 비치환 페닐 설폰기이며, X는 탄소 또는 질소이다.

명세서

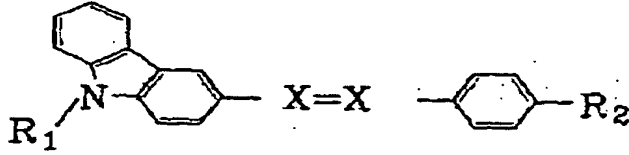
[발명의 명칭]

카바졸기를 함유한 새로운 비선형 광전자 화합물 및 이를 이용한 광소자의 제조 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 방향족환(aromatic)구조로 인하여 열적으로 아주 안정하며, 빛에 의해 전류가 유도되는 광전도 특성을 갖는 카바졸(carbazole)기를 전자 공여기로 갖는 하기 일반식(I)로 표현되는 신규한 비선형 광전자 화합물 및 이들을 절리매 매질에 분산시켜 얻은 호스트-게이트(host-guest)계의 광소자 제조 방법에 관한 것이다.

화학식 1



상기식에서 R₁은 C₁~C₁₀의 알킬기. 말단에 알릴기가 치환된 C₂~C

₁₀의 알킬기. 치환 또는 비치환 페닐기 또는 나프탈렌기이고, R₂는 니트로기, C₁~C₁₀의 알킬 설폰기. 말단에 알릴기가 치환된 C₂~C₁₀의 알킬 설폰기. 치환 또는 비치환 페닐 설폰기이며, X는 탄소 또는 질소이다.

광대역, 속도, 집적화 등에서의 순수 전자 회로와 전송 시스템의 한계 때문에 통신 기술에서 광의 역할이 점차 증가되고 있다. 특히, 장거리 전송용의 광섬유를 시작으로 광 스위치, 광 데이터 저장 소자등이 빠른 속도로 개발되어지고 있다. 이러한 광소자의 재료 물질로 무기 및 유기물이 모두 연구되고 있으며, 광교환 스위치 소자의 경우는 이제까지 주로 무기 재료인 LiNbO₃를 이용하여 제작되었다. LiNbO₃를 이용한 광소자의 대역폭은 10GHz, ca이하가 되기 때문에 차세대 정보 통신을 위한 광소자로서 LiNbO₃는 사용의 한계에 부딪힐 것으로 예상되며, LiNbO₃의 한계점을 해결하고자 전기광학적 성질을 가지는 유기 고분자 물질을 이용한 광교환 소자의 연구가 전세계적으로 활발히 진행되고 있다.

유기 광전자 고분자 물질은 광-전자 메커니즘의 고유한 차이(감자성 결정인 무기물은 이들의 광-전자 반응이 이온 치환에 좌우되는 반면, 유기 광전자 재료는 개개 분자의 전자 구조의 변화에서 기인한다) 때문에 LiNbO₃와 반도체 물질에 비하여 교환(switching) 속도가 아주 빠르고 (50 picosec. vs. 2 nanosec), 광대역 폭이 아주 높다 (100 GHz vs. 10 GHz), 또한 유기 광전자 고분자 물질은 가공성이 용이 때문에 여러 가지의 광소자 예를 들면, 직선 광도파로 배선, 위상 변조기, 마하-젠더(Mach-Zehnder) 간섭계, 빔 스플리터(beam splitter), 방향성 결합기(directional coupler), X-스위치(X-switch)등의 집적화가 훨씬 용이하고 차세대에 필요한 광소자에 매우 유리한 장점을 지니고 있다.

유기 고분자 물질로 만든 광소자의 실용화를 위하여 해결되어야 할 과제는 큰 전기광학계수, 낮은 광전송손실, 그리고 열적 안정성이 요구된다.

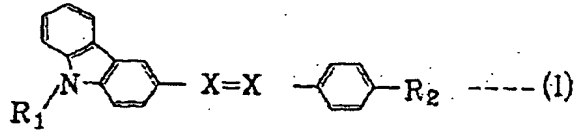
지금까지 연구된 유기 고분자 물질들은 고분자 매질에 비선형 광전자 유기물을 주입하여 극화(poling)시킨 호스트-게스트(host-guest)계 고분자, 광전자 유기물을 고분자의 주쇄에 스페이스를 이용하여 공유 결합시킨 측쇄(side chain) 고분자, 광전자 유기물이 고분자 주쇄를 이룬 주쇄 고분자(main chain), 그리고 고분자를 가교시킨 가교 고분자(crosslinked polymer)등이 있다. 특히, 비선형 광전자 유기물을 주입하여 극화시킨 호스트-게스트(host-guest)계의 광소자용 유기 고분자 재료로 최근들어 호스트 고분자 물질로 폴리이미드를 사용함으로써 전기광학적 성질이 150°C에서도 안정하다고 보고되었다. 그러나, 이 경우 폴리이미드에 대한 광전자 유기물의 용해도가 낮으며 폴리이미드의 열경화화 200°C이상에서 일어나기 때문에 주입된 광전자 유기물의 열적 분해 및 승화가 가장 큰 문제점으로 제기되고 있다.

따라서, 본 발명의 목적은 고분자 매질과의 상용성이 우수하고 전기광학적 성질이 아주 우수하며 250°C이상의 온도에서도 열적 분해가 일어나지 않을 뿐만 아니라 승화되지 않는 신규한 비선형 광전자 화합물을 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적은 상기 목적의 신규한 비선형 광전자 화합물을 이용하여 광소자를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

상기 목적 뿐만 아니라 용이하게 표출되는 다른 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 유리전이온도가 150°C이상이며서 열적으로 매우 안정하며 비선형 광전자 화합물의 완화(relaxation)를 방지할 수 있는 폴리이미드를 고분자 매질로 사용하고, 고분자 매질인 폴리이미드의 전구체 즉 폴리이미드시드와의 상용성(compatibility)이 우수하고, 열적 안정성이 좋고(가공 온도 또는 경화 온도에서의 승화 및 분해) 또한 광전송 손실을 최소화하기 위하여 카바를기를 함유한 것으로 하기 위한 일반식(I)의 신규한 비선형 광전자 화합물을 사용함으로써 신뢰도가 우수한 광전자 소자를 얻을 수 있었다.

화학식 2



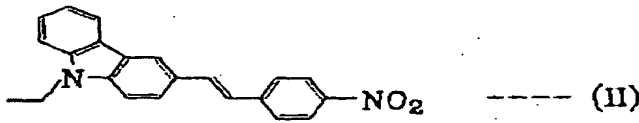
상기 식에서 R₁, R₂ 및 X는 상술한 바와 같다.

본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

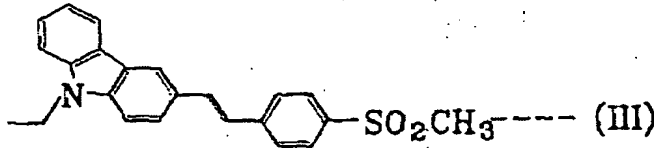
본 발명의 비선형 광전자 화합물(I)은 전자수용기의 종류와 전자 공여기인 카바졸기와 전자수용기를 연결하는 연결기의 원자에 따라 세가지 종류로 대별된다.

즉, 본 발명의 비선형 광전자 화합물(I)의 대표적인 예로는 일반식(II)내지 일반식(IV)로 표현되는 바와같이 전자수용기로 니트로기를 가지면서 연결기의 원자가 탄소인 것, 전자수용기로 설편기를 가지면서 연결기의 원자가 탄소인 것과 전자수용기로 니트로기를 가지면서 연결기가 질소 이중 결합의 마조기인 화합물이다.

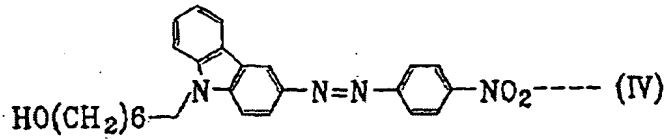
화학식 3



화학식 4



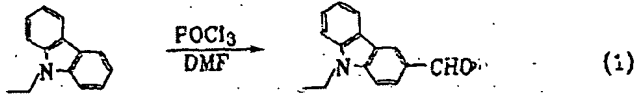
화학식 5



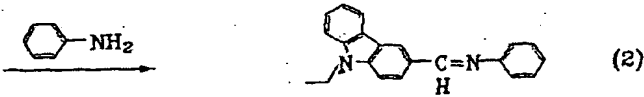
일반식(II) 화합물은 9-치환 카바졸을 DMF(디메틸 포름 알데히드)하에서 포스포릴크로라이드와 반응시켜 9-치환 카바졸-3-카르바일대하이드를 만든 후, 이를 마닐린과 반응시켜 이민 중간체를 제조한 다음, 4-니트로페닐아세트에이드와 반응시켜 얻는다.

이들 반응 도식으로 설명하면 다음과 같다.

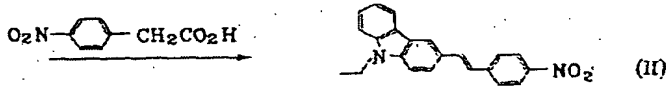
화학식 6



화학식 7



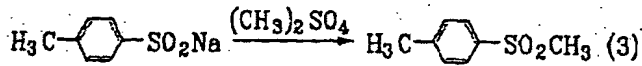
화학식 8



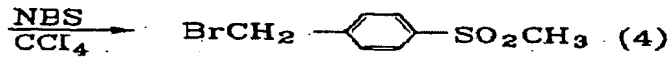
또한, 일반식(III) 화합물은 설폰기의 합성을 위하여 p-톨루엔 설폰릭에시드 소듐염을 알칼리화 시킨 후 NBS(N-브로포숙신미드)로 브로미네이션시킨다. 이 화합물을 트리ethyl포스파이트와 반응시켜 포스포네이트를 만든다. 이 포스포네이트와 일반식(II) 화합물 제조시 합성한 9-치환 카바졸-3-카르바말데하이드 DME(디메톡시에탄) 용매하에서 NaH로 반응시켜 얻는다.

이들 반응 도식으로 설명하면 다음과 같다.

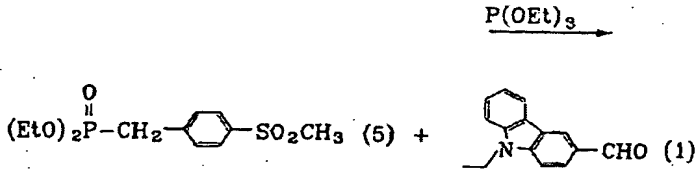
화학식 9



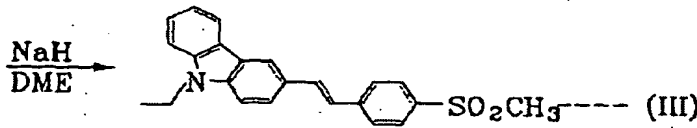
화학식 10



화학식 11



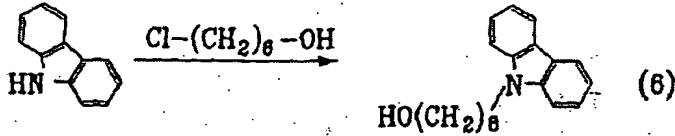
화학식 12



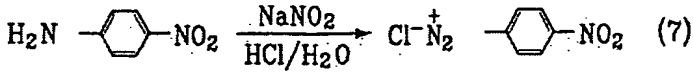
그리고, 전자 공여기로 카바를기를 갖고 전자 수용기로 니트로기를 가지면서 두 벤젠 고리의 연결이 탄소 이중 결합의 비닐기가 아닌 질소 이중 결합의 아조기로 이루어진 말반식(IV) 화합물은 카바를을 탄산칼슘하에서 알칼리 할라이드와 반응시켜 N-알킬 카바를을 얻은 다음, p-니트로아닐린을 염산과 소듐아세트라이드와 반응하여 p-니트로아조니움염을 별도로 제조하고 이 반응 용기에 미리 합성한 N-알킬 카바를을 첨가시켜 얻는다.

이들 반응 도식으로 설명하면 다음과 같다.

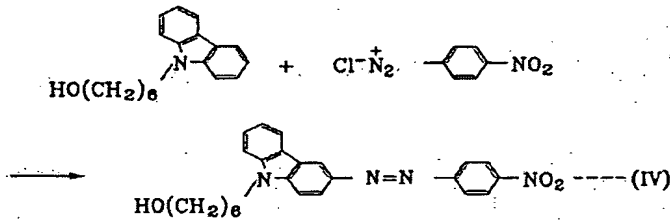
화학식 13



화학식 14



화학식 15



상술한 방법으로 제조되는 본 발명의 비선형 광전자 화합물은 아주 큰 값의 전기 광학 계수를 그대로 지니면서 고분자 매질인 폴리머와의 상용성 및 열적 안정성이 우수하였다. 이러한 열적 안정성은 광전자 화합물의 전자 공여기가 완전히 아로마틱기로 이루어졌기 때문이다. 또한, 본 발명의 비선형 광전자 화합물은 광전도성의 카바를기를 함유하고 동시에 2차 비선형 광전자 특성이 있어서 광결정을 용리하여 재료로의 사용 가능성을 보완할 뿐만 아니라 유리 전이 온도가 200°C 이상으로 열적으로 매우 안정하여 비선형 광전자 화합물의 완화(relaxation)를 방지할 수 있는 폴리이미드를 고분자 매질로 사용하므로써 비선형 광전자 화합물과 고분자 매질의 상용성, 비선형 광전자 화합물의 열적 안정성을 크게 향상시킬 수 있었다.

상술한 바와 같이 본 발명의 비선형 광전자 화합물은 통상의 광소자 제작방법을 이용하여 여러 가지 형태의 광소자 제작에 이용될 수 있다. 예를 들어, 비선형 광전자 화합물을 고분자 매질인 폴리이미드에 일정 비율로 혼합시켜 미리 금이 증착된 실리콘 기판 위에 주사한 후 스피너 코팅하여 광도파로용 박막을 제조한다. 제조된 박막은 특정 조건으로 열처리하여 이미드화하면서 경화한다.

다음의 실시예는 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하는 것이지만, 본 발명의 범주를 한정하는 것은 아니다.

[실시예 1]

플라스크에 11.7g(0.16mol)의 DMF를 넣고 0°C로 온도를 내리고 나서 포스포릴 크로라이드(24.1g, 0.16mol)를 적하시킨다. 30분 후 이 반응 용기를 35°C로 올리고 N-메틸카바졸(28.1g, 0.14mol)을 적한한 다음, 35°C에서 10시간 동안 방치 후 45°C의 500ml 용매에 붓고 유기층이 결정이 생길 때까지 교반한다. 생성물을 여과한 후 용을 씻고 메탄올로 재결정하여 흰색 고상의 9-메틸카바졸-3-카르바말데하이드(Ⅰ)를 얻었다. 수율=95% 녹는점 =86°C ; ¹H NMR(200 MHz, CDCl₃, δ) 1.40(t, 3H), 4.28(q, 2H), 7.21, 8.51(m, 7H), 10.3(s, 1H).

9-메틸카바졸-3-카르바말데하이드(4g, 18mmol)를 150ml의 건조된 톨루엔에 완전히 녹이고 나서, 마닐린(2g, 21.5mmol)을 첨가한 다음, 딘-스타크-트랩(Dean-Stark trap)을 이용해서 환류 상태로 열을 가하면서 18시간 동안 반응시킨다. 반응 후 열을 완전히 내리고 약 절반 정도의 톨루엔을 제거하고 나서, 열을 가하면서 150ml의 헥산을 첨가한 다음, 용액을 냉각고에 하루동안 보관하면 흰색의 분말이 재결정된다. 이를 여과하고 진공 오븐에서 건조하여 4.5g의 화합물(Ⅱ)을 얻었다. m.p : ¹H NMR(200 MHz, CDCl₃, δ) 1.45(t, 3H), 4.36(q, 2H), 7.25(m, 4H), 7.45(m, 5H), 8.03(d, 1H), 8.18(d, 1H), 8.61(t, 2H).

딘-스타크-트랩이 장치된 플라스크에 4-니트로페닐아세틱에시드(3.64g, 20.1mmol)와 건조한 톨루엔을 넣고 교반하면서 화합물(Ⅱ)(4g, 13.4mmol)을 천천히 첨가한 후 12시간 동안 반응시키면 약간 어두운 카르복실나이트의 중간체가 생긴다. 이 반응 용액을 아세틱에시드(2.4g, 40.2mmol)를 천천히 첨가한 후 환류하에서 2시간 동안 반응시키면 데카르복실나이트에 의한 CO₂가 발생한다. 반응온도를 내리고 교반하에서 용매를 절반 정도 제거 후 150ml를 첨가한 후 냉각고에 보관하면 생성물이 재결정된다. 이것을 여과한 후 진공 건조하여 주황색의 분말의 9-치환기가 메틸인 화합물(Ⅲ)을 얻었다.

수율:%, 녹는점 =217°C ; ¹H NMR(200 MHz, CDCl₃, δ) 1.46(t, 3H), 4.37(q, 2H), 7.21(m, 2H), 7.52(m, 3H), 7.67(m, 3H), 8.24(m, 3H).

[실시예 2]

P-톨루엔 설피닉에시드 소듐염(178g, 1mmol), 소듐 바이카보네이트(168g, 2mmol) 및 디메틸 설피이트(189g, 1.5mmol)를 혼합하고 400ml의 물을 용매로 하여 서로 교반한다. 20시간 동안 환류시키고 나서 75°C로 온도를 내리고 백색으로 추종하여 무수 염화칼륨으로 건조한 후 메탄올 : 물 (1:1)에서 재결정시켜 4-메틸 설피온 톨루엔(Ⅲ)을 얻었다. 수율:78%, 녹는점 =98°C ; ¹H NMR(200 MHz, CDCl₃, δ) 2.43(s, 3H) , 3.0(s, 3H), 7.35(d, 2H), 7.78(d, 2H).

4-메틸 설피온 톨루엔(18.7g, 0.11mmol)을 200ml 시험화 탄소에 완전히 용해한 후 N-브로모숙시미드(NBS, 17.8g, 0.1mmol)와 0.2g의 바미벤조익퍼옥사이드(BPO)를 첨가하여 격렬하게 환류시킨다. 8시간 반응 후 60°C 온도를 내리고 이 상태로 여과하여 숙시미드를 제거하고 남은 여액을 냉각고에 하루 동안 방치하면 흰색결정의 4-메틸설피온벤질브로마이드(Ⅳ)가 생성된다. 수율:64%, 녹는점 =89°C ; ¹H NMR(200 MHz, CDCl₃, δ) 3.0(s, 3H), 4.49(s, 3H), 7.85(d, 2H), 7.91(d, 2H).

4-메틸 설피온 벤질 브로마이드(52g, 0.1mmol)를 250ml 플라스크에 넣고 트리메틸 포스포이트(16.6g, 0.1mmol)를 적하시키면서 반응 용기를 가열한다. 한 시간 동안 반응 용기를 환류시킨 후, 그 상태에서 환류 냉각 컨덴서를 제거하고 증류기를 연결하여 휘발성 액체를 모두 제거하면 매우 점도가 큰 액체가 남는다. 이것을 판 코로마토크로피(용출액 ; 메틸아세테이트:헥산 = 3:1)로 분리 정제하여 4-(메틸 설피온)벤질포스포네이트(Ⅴ)를 얻었다. 수율:72% ; ¹H NMR(200 MHz, CDCl₃, δ) 1.23(t, 6H), 3.0(s, 3H), 3.24(d, J=22.2 Hz, 2H), 7.48(d, 2H), 7.66(d, 2H).

250ml의 3구 플라스크에 80ml의 건조된 1,2-디메톡시에탄(DME)을 넣고 소듐하이드라이드(0.65g, 27mmol)를 분산시킨다. 2분 후에 메틸카바졸-3-카르바말데하이드(4g, 18mmol)를 첨가하여 완전히 용해하고 5분 후에 60ml의 건조된 DME에 희석시킨 4-(메틸 설피온)벤질포스포네이트(Ⅴ)(5.51g, 18mmol)를 천천히 격하시킨다. 완전히 격하한 후에 온도를 110°C로 유지하면서 4시간 동안 반응시킨 다음, 열을 내리고 200ml의 알코올을 천천히 붓는다. 이때, 노란색의 미세 분말이 생긴다. 이것을 메틸아세테이트를 이용하여 추종하고 무수 MgSO₄로 건조된 후에 용매를 교반하에서 제거하고 얻어지는 생성물을 메탄올을 이용하여 재결정한 다음, 여과하고 진공 오븐에서 건조하여 4.5g(수율 =57%)의 화합물(Ⅲ)을 얻었다. 녹는점 =167°C ; ¹H NMR(200 MHz, CDCl₃, δ) 1.40(t, 3H), 3.05(s, 3H), 4.34(q, 2H), 7.36(m, 4H), 7.48(m, 5H), 7.68(d, 1H), 7.92(d, 1H), 8.24(t, 2H).

[실시예 3]

1000ml의 3구 플라스크에 카바졸(24.5g, 0.146mol), K₂CO₃(40.4g, 0.292mol) 및 400ml의 DMF를 넣어 교반한 다음, 이 반응 용기에 6-크로로-1-헥산올(16.7g, 0.122mol)을 적하시킨 후 24시간 동안 환류시킨다. 그리고 나서 반응 혼합물을 용에 붓고 크로로포름으로 추종한다. 추종된 용액을 무수 MgSO₄로 건조한 후 용매를 교반하에서 제거하고 나머지를 살리카겔 판 코로마토그래피(용출액 ; 메틸아세테이트:헥산 = 1:1)로 분리 정제한다. 얻어지는 고체를 헥산/아세톤(9:1)을 이용 재결정하여 흰 바늘형 고체를 얻고 이것을 여과하고 진공 오븐에서 건조하여 9-(6-히이드록시 헥실)카바졸(Ⅵ)을 얻었다. 수율 =65% 녹는점 =123°C ; ¹H NMR(200 MHz, CDCl₃, δ) 1.32-1.91(m, 4H), 3.57(t, 2H), 4.29(t, 2H), 7.20-8.14(m, 8H).

큰 증발 용기가 준비된 플라스크에 100ml의 진한 염산과 5ml의 물을 넣고 p-니트로마닐린(4.3g, 30.8mmol)을 첨가한 후 15분 동안 교반하면 p-니트로마닐린 하이드로크로라이드가 생성된다. 이 반응 혼합물을 얼음-염 용기로 식힌 후 매우 빠르게 교반한 다음, 10g의 염을 첨가하고 소듐나이트라이드(2.17g, 30.8mmol)를 온도를 -4~-4.5°C로 유지하면서 천천히 첨가한다. 약 1시간 후 차가운 여과기를 통하여 고체 생성물을 여과하고, 이 고체를 200ml의 아세틱에시드에 녹인 후 9-(6-히이드록시 헥실)카바졸(8g, 30mmol)을 첨가하여 온도를 23°C로 올리고 16시간 동안 교반한다. 적색의 침전물을 여과한 후 여러번 물로 씻어 준다. 그리고 나서 톨루엔으로 재결정하여 6.4g(수율 51%)의 붉은 분말의 화합물(Ⅶ)을 얻었다. (녹는점 =143°C)

[실시예 4]

실시예 1에서 제조한 화합물(Ⅲ)을 NMP 용매에 15wt%로 용해되어 있는 폴리마릭세이드(PIQ 2200, 히타치사 제품) 용액에 10~30wt%로 혼합한 후, 0.2μm 테프론 필터로 여과하고, 여액을 미리 금이 증착된 실리콘 기판 위에 주사한 후, 스핀 코팅하여 광도파로를 제조한다.

이때, 광도파로의 두께를 최적으로 조절하며, 두께는 최전수에 반비례한다. 제조된 광도파로를 90°C에서 3분 동안 둔 후, 3분당 10°C의 속도로 200°C까지 상승시킨 후 200°C에서 30분 동안 이미드화(imidization)하면서 경화한다.

[실시예 5~6]

비선형 광전자 화합물로 화합물(III) 및 (IV)를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 동일하게 실시하였다.

[실시예 7]

살리린 기관에 하부 전극을 형성하는 금을 열증착기로 증착하고, 클래딩(cladding)층은 일본 히타치사의 PIQ 2200을 사용하여 스프인코팅한 후 실시예 4와 같은 방법으로 열경화한다. 클래딩층 위의 코어(core)층으로는 PIQ 2100에 실시예 1에서 합성한 광전자 화합물을 20wt%로 혼합한 것을 스프인코팅하여 제작한다. 제작된 박막 형태의 코어층을 광표백(photobleaching)을 이용하여 도파로의 측면 구속(confinement)을 한다.

제작된 코어층 위에 놀란드 에폭시(NOA61)를 상부 클래딩으로 스프인코팅한 후 자외선으로 2분간 조여 경화하고 160°C 오븐에 1시간 동안 둔다. 그리고 나서 상부 전극을 위하여 박막 위에 금을 진공 증착하고 전기 광학 효과를 최대한으로 하기 위하여 극화(poling)시킨다. 극화는 150°C~200°C의 핫 플레이트(hot plate)위에 살리린 기관을 두고 살리린 기관의 하부 전극과 폴리머 박막 위의 상부전극 사이에 μm 당 10-200V의 강한 직류 전압을 가하여 이루어진다. 극화한 후 상부 전극을 기본적인 미세가공기술을 이용하여 도파로를 따라 식각하여 광도파로형 광소자를 제조한다.

실시예 1 내지 3에서 합성한 비선형 광전자 화합물의 전기 광학적 성질 및 실시예 4 내지 7에서 제조된 광도파로형 광소자의 광전송 손실을 측정할 결과, 비선형 광전자 화합물의 종류와 폴리머마드에 첨가하는 혼합비(10~40wt%)에 따라 광전송 손실률이 달라짐을 알수 있었고, 광전송 손실은 1-2dB/cm를 나타내었으며, 250°C 분해 온도 및 400°C의 승화 온도를 가지고 있었다.

상기에서 전기 광학적 성질 및 광전송 손실의 측정 방법은 다음과 같다.

전기광학계수는 단순 반사법으로 측정하였다. 레이저 빔은 인듐주석산화물(ITO)이 코팅된 유리 기관의 뒤에서 θ 의 각을 가지고 입사하며, 폴리머 박막을 통과한 후 금 전극에서 반사되어 나온다. 입사빔의 편광은 입사면에서 45°가 되도록하며 p파와 s파 크기가 같게 한다. p파와 s파간의 위상 지연(phase retardation)은 소래일 바비넷 보상기에 의해 조절된다. 검출기에서 출력빔의 세기(output laser intensity)는 아래식으로 주어진다.

$$I_o = 2I_c \sin^2 (V_{sp}/2)$$

여기서 I_c 는 반가폭(half maximum intensity)이다. 두 전극에 변조 전압 $V = V_m \sin \omega t$ 를 걸었을 때, 전기 광학 효과에 의한 δn 에 의해 위상각의 변화 $\delta\varphi$ 가 유도된다. 그리고, 각 θ 의 변화에 의한 빔(p파와 s파)의 경로 변화에 기인한 δs 도 부가된다. 그러므로, 전기 광학 계수 r_{33} (~ r_{13})은 아래 식으로 주어진다.

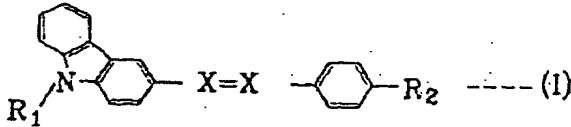
$$r_{33} = \left(\frac{3 \lambda I_m}{4 \pi V_m I_c n^3} \right) \left\{ \frac{(n^2 - \sin^2 \theta)^{3/2}}{(n^2 - 2 \sin^2 \theta)} \right\} 1 / \sin^2 \theta$$

여기서, λ 는 입사 파장, n 은 폴리머의 굴절률, I_m 은 변조된 세기의 진폭, I_c 는 반가폭, V_m 은 가해진 변조 전압의 진폭이다. 그리고, $n = n_o = n_e$ 로 가정되었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 일반식(I)로 표현되는 신규한 비선형 광전자 화합물.



상기식에서, R_1 은 $C_1 \sim C_{10}$ 의 알킬기, 말단에 알킬기가 치환된 $C_2 \sim C_{10}$

$_{10}$ 의 알킬기, 치환 또는 비치환 포닐기 또는 나프탈렌기이고, R_2 은 니트로기, $C_1 \sim C_{10}$ 의 알킬 설폰기, 말단에 알킬기가 치환된 $C_2 \sim C_{10}$ 의 알킬 설폰기, 치환 또는 비치환 페닐 설폰기이며, X는 탄소 또는 질소이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, R_2 는 니트로기이고 X는 탄소임을 특징으로 하는 비선형 광전자 화합물.

청구항 3.

제1항에 있어서, R_2 는 알킬 설폰기이고 X는 탄소임을 특징으로 하는 비선형 광전자 화합물.

청구항 4.

제1항에 있어서, R_2 는 니트로기이고 X는 탄소임을 특징으로 하는 비선형 광전자 화합물.

청구항 5.

제2항에 있어서, R_1 은 메틸임을 특징으로 하는 비선형 광전자 화합물.

참구항 6.

제3항에 있어서, R_2 의 알킬은 메틸이고, R_1 은 에틸임을 특징으로 하는 비선형 광전자 화합물.

참구항 7.

제4항에 있어서, R_1 은 6-하이드록시헥실임을 특징으로 하는 비선형 광전자 화합물.

참구항 8.

유기 광전자 화합물을 고분자 매질에 분산시켜 얻은 호스트-게스트(host-guest)계를 이용하는 광전자 소자를 제조함에 있어서, 유기 광전자 화합물로는 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 화합물을 사용하고 폴리머 매질로는 폴리이미드를 사용함을 특징으로 하는 광도파로형 광 소자의 제조 방법.